

原油热解成气模拟实验

王涵云 杨天宇

(四川石油地质勘探开发研究院)

摘要 本文论述了用四川盆地侏罗纪原油,在350~600℃温度模拟实验条件下,热变成气规律以及不同温度下形成气体的组份特征。进一步验证了埋藏在储集层中的原油随着温度而演化,最后生成甲烷这一事实。同时测出一定原油量与受热演化生气量的关系。当实验温度为600℃时,原油全部热解成甲烷、氢气和残碳。实测结果,在该温度,1吨原油可演化成600米³左右纯甲烷和100米³氢气,认为该参数对于过成熟地区,计算生气量具有一定意义。

前

言

目前油气成因学说被更多人所接受的是有机热成熟理论。该理论是基于沉积物中有机质经成岩作用后,在漫长的地质年代里,经过温度、压力、时间和可能催化作用的影响,演化为石油。但聚集在储集层中的石油并不是一成不变的,随着埋藏加深和温度增加,还会继续进一步演化裂解成为低分子烃或天然气。这些已为实际所证实。

近几年来,一些研究者利用原油在温度和压力作用下进行模拟实验,为研究油气形成条件和演化规律进行了不少工作,为理论上阐明演化的机理,提供了可贵的依据。但是到目前为止,对热解反应的认识,仍然是各说不一,特别是定量地进行石油热演化成气的实验数据还是为数不多。事实上对一个含油气地区来说,进一步研究原油在演化过程中的热变规律以及温度对原油演化的影响,原油演化与产气量的关系,无疑对于油气勘探是很有意义的。为此我们对四川侏罗纪和三迭纪原油进行了热模拟实验。

原油热解实验是在试验室条件下,仿照地热作用,使原油发生热解。热解反应是一个极为复杂的物理化学变化,高分子长链烷烃受热作用后断链为低分子烃。与此同时,还可能发生环化作用、芳构化作用及缩聚作用。在整个反应过程中,随着反应物的消失和新组份的产生,会出现新的相平衡和动力学平衡。在足够的温度和时间条件下,必然产生两极分化,演化的最终产物是甲烷、氢、高缩聚物和元素碳。这些反应受温度的影响要比受时间的影响大得多。因此我们可以在试验室的有限时间内,用温度补偿漫长的地质时间,通过热解,观察热演化的一系列变化,定量地收集和测定裂解产物含量,为研究石油和天然气成因和演化提供基础实验数据。当然原油在地史中演化控制因素不仅是温度和时间,还会受到压力和催化作用的影响,因此本实验仅是初步的,有待进一步完善。

实验部份

一.试样来源

试样选自四川侏罗纪充48井、桂102井、角7井、税1井、女23井原油以及三迭纪荔3井

轻质油。试样以饱和烃和芳香烃为主，约占90%以上，含杂原子的胶质和沥青质小于10%。侏罗纪的试样含有部分在常温下呈固态的高级烷烃，最高碳数可达C₃₀。三迭纪轻质油以液态烃占主导，最高碳数为C₂₀，显然后者演化程度稍高。

二. 热解程序

称取一定量原油样品，分别注入长200mm的耐压玻璃安瓿中，用泵抽尽空气，充入氮气，反复数次。在氮气压力等于外部大气压时熔封管口，然后置于带温度控制器的马弗炉中，分别加热到300℃、350℃、400℃、450℃、500℃、550℃、600℃，并恒温100小时，冷却后在取样装置（图1）中取出安瓿中热解后产生的气体，准确测量气体体积。用SC-4型专用气相色谱仪分析气体中所有组份。然后在安瓿中注入有机溶剂，萃取可溶性液态物，剩下得到固体残碳。经红外光谱、紫外光谱及同位素质谱测定有关参数。

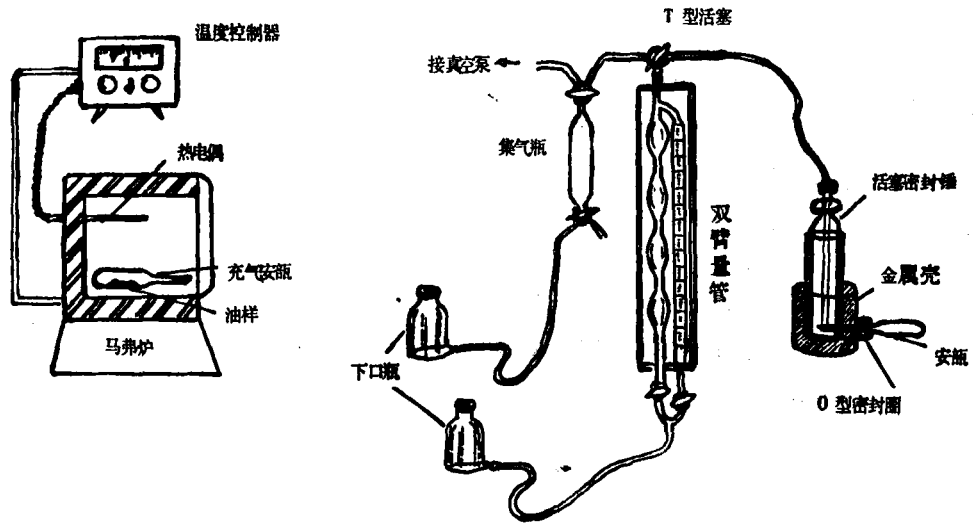


图1 原油热解装置及裂解气收集装置

实验结果与讨论

经过不同温度热解得到了气态物、液态物和固态物，分别叙述如下。

气态物：

根据气体中组份分析结果（见下表），可以看出随着温度的不同，原油裂解气体中组份含量有所差别，加热到300℃，没有反应发生，无气体，原油仍保持原来的物理性质。350℃时，稠状原油开始起变化，油质变轻，比重下降，并有黑色重质胶状沉淀出现，这是烷烃分子的裂解和芳烃脱出的结果，开始有气体产生。所获气体仅占原油重量的2~6%，气体中组份以重烃为主，并有较多的烯烃，甲烷占20%左右，氢低，焦也低，原油处于初级的演化阶段。

随着温度增加，原油进一步裂解，与此同时芳烃侧链上烷基脱落，低温下裂解过的产物又继续进行二次裂解，成为更低的分子，造成气体大幅度增长，在450℃高达40%左右，意味着原油在该温度进入主要演化阶段。

温度再进一步升高, 这时产气率不再有明显的增加, 但气体中重烃组份继续朝着甲烷方向转化, 以致于温度升至 600℃ 时, 所有重烃几乎消失, 全部转化为甲烷和氢, 表明裂解已达终止阶段。此时若按体积计算, 每 1 吨原油可演化成气体 700 米³ 左右 (甲烷 约 85% + 氢 约 15%), 产净甲烷气 600 米³ (见图 2、3), 在整个演化过程中气体的组份有:

烷烃:

烷烃是气体中的主要组份, 热解气中烷烃的来源是高分子烷烃的裂解, 环烷烃的开链或芳烃烷基侧链的脱落。由于烷烃是所有烃类中自由能最低的一种, 对同系列烷烃而言, 其自由能也不完全一致。分子量越大, 对热的稳定性越差。由于甲烷具有最大的稳定性, 因此烷烃裂解是朝着分子量最小的甲烷方向变化。我们实验结果, 完全符合这一规律。试样裂解一开始便产生多种气态烷烃, 从 C₁~C₅, 而且以重烃占优势, 温度升高则有相反趋势, 以致于最后全部变为甲烷 (见图 4)。

裂解气组份含量表

井号	温度 (℃)	裂解气组分百分含量 % (V/V)												
		甲 烷	乙 烷	丙 烷	异 丁 烷	正 丁 烷	异 戊 烷	正 戊 烷	乙 烯	丙 烯	丁 烯 2	戊 烯 2	二 氧 化 碳	氢 气
充48	350	28.69	20.26	18.88	1.19	6.42	0.73	2.84	6.28	2.11	3.57	1.10	0.79	2.41
角7	350	21.87	20.13	16.38	0.89	3.51	0.24	0.07	2.92	8.47	7.80	150.24	2.70	1.47
女23	350	31.13	21.71	19.03	1.77	5.76	0.05	1.96	2.35	5.30	0.98	0.20	0.52	2.41
荔3	350	22.90	20.38	19.80	1.64	7.05	1.06	2.25	5.12	12.68	4.93	1.16	0.48	2.51
充48	400	41.10	22.66	16.72	1.28	3.91	0.35	0.96		0.64 0.20		0.34		2.97
角7	400	41.42	27.02	17.99	1.19	3.50	0.28	0.63	2.27	微	1.37 0.63	0.56		4.00
民1	400	40.93	22.44	17.39	1.44	4.50	0.47	1.42			0.49 0.02	0.21		2.83
荔3	400	43.16	20.87	13.43	1.67	2.25	0.31	0.51		2.78	0.84 0.22	0.81		4.14
桂102	400	40.83	27.04	20.29	1.48	3.38	0.47	1.61			0.94 0.34	0.45		2.82
女23	400	40.12	34.26	9.41	1.82	7.02	0.81	2.21		2.99		0.74		2.10
充48	450	62.79	24.24	10.80	0.90	0.20				微		微		微
民1	450	74.92	24.86	5.99	0.38	微				微		微		微
角7	450	62.19	23.94	9.75	0.81	0.15				微		微		3.45
女23	450	62.41	22.60	6.97	0.69	0.09					0.12	0.68		5.03
桂102	450	41.70	23.32	8.68	0.69	0.09						微		2.10
荔3	450	72.10	20.64	1.15	微							微		3.15
充48	500	70.89	19.67	微								0.92		6.90
民1	500	76.47	20.19									0.39		7.63
角7	500	76.56	17.46	微								微		1.44
女23	500	80.72	20.37	微										1.44
桂102	500	66.42	25.26	1.74								0.44		7.18
荔3	500	81.38	15.67	微								0.02		3.46
角7	550	70.10	11.88									微		13.85
桂102	550	77.13	16.08									微		10.18
荔3	550	81.76	12.57									微		49.21
充48	600	74.92										微		18.21
角7	600	80.41	0.19									微		19.50
女23	600	86.26										微		23.46
桂102	600	89.21										微		14.57
荔3	600	79.79										微		18.21

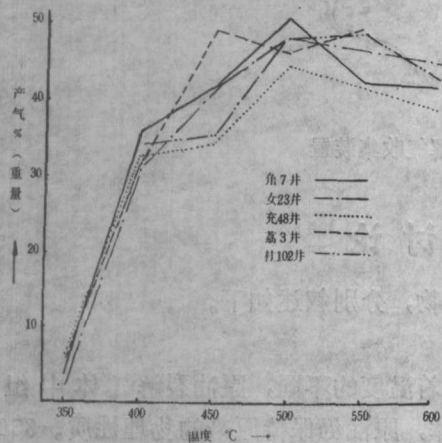


图 2 原油在不同温度下裂解产气率

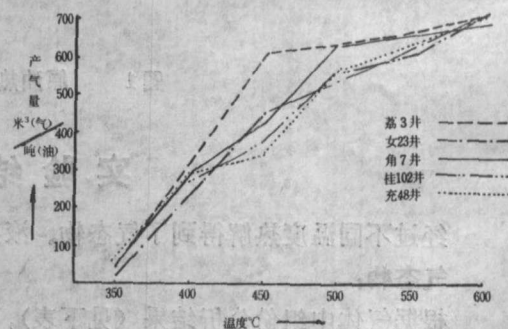


图 3 1 吨原油在不同温度下裂解产气量

烯烃:

石油和天然气普遍不含烯烃, 而在 450℃ 以前裂解气中均有烯烃, 尤以 350℃ 含量最高, 显然是热解反应的产物。烯烃组份有乙烯, 丙烯, 丁烯—1、丁烯—2, 甚至还有戊烯存在, 这些具有双键的分子随温度升高而消失, 表明它们在热解反应中起到一个很重要的中间物作用。烯烃的产生是不难理解的, 烷烃在低温下热解可以生成烯烃和氢, 具有 π 键的烯烃稳定

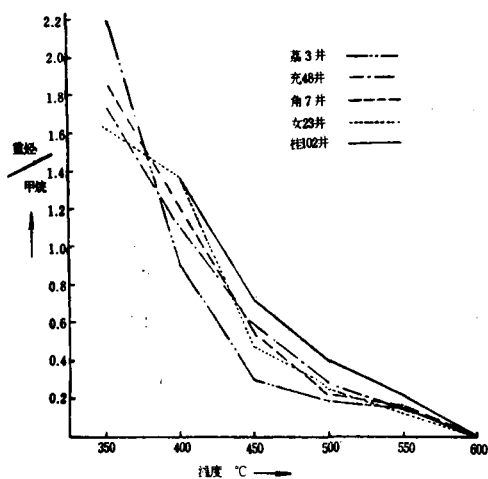


图4 裂解温度重烃/甲烷变化曲线

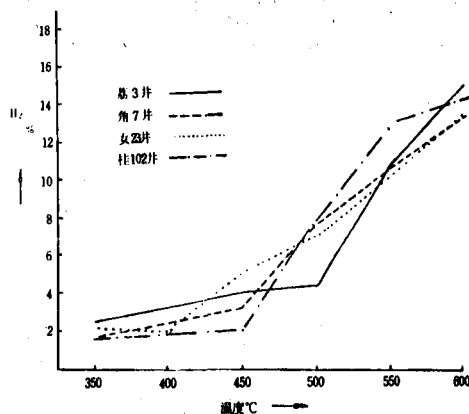
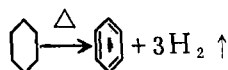
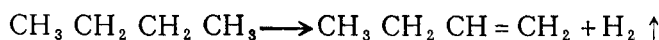


图5 不同温度下氢气百分含量 (V/V)

性差，极易受外界作用的影响。它可以与氢产生加成反应， π 键被打开，氢分别加到双键相连的两个碳原子上，生成相应的烷烃，导致烯烃消失。另外，烯烃在一定的温度条件下还可以聚合为二烯烃，最后缩聚为苯，烯烃的结构决定了它的不稳定性，因此一般天然气中几乎不含烯烃。

氢：

从收集的热解气中，无论是低温或高温均有氢出现，并随着演化的加深有规律地增加。氢的产生来自多方面，从长链烷烃的裂解以及环烷烃的芳构化过程和芳香烃的缩聚反应均可产生氢。



但是在以上脱氢的同时，甲烷化的过程中将不断消耗氢，因此在同一热解作用中，在进行脱氢反应的同时又有某些分子进行加氢反应。若脱氢的趋势大于加氢反应，这就使得有游离氢存在，特别是450℃以上，这种趋向特别明显。在600℃时最高，约占总产气量的15% (V/V) (见图5)。

酸性气体：

酸性气体是指硫化氢和二氧化碳，气体中是否含硫化氢系由原油性质所决定。本实验样品不含硫或含硫甚低，因此无硫化氢产生是合乎情理的。二氧化碳一般均在1%以下，很可能是原油热解时脱羧反应的产物。脱羧反应在低温下即可进行，故低温开始即有二氧化碳产生。

气体中碳同位素变化：

从同位素地球化学角度出发，石油和天然气中稳定同位素的变化受成油成气母质、运

移、演化所控制。不同的生油母质其同位素含量不同也是必然的，而运移和演化可导致同位素分馏，已为许多实际资料所证实，从裂解气中碳同位素变化值也证实了这一点。图6反映了400℃热解出的气体 $\delta^{13}\text{C}$ 值更负一些，即相对地富含 ^{12}C ，随着温度增高，裂解出的气体则富含 ^{13}C ，这种规律十分符合同位素丰度变化的理论基础。

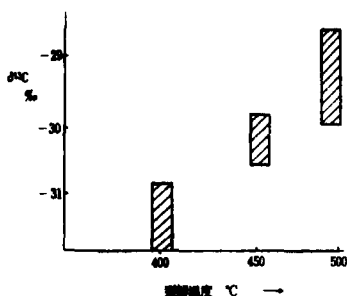


图6 原油在不同温度下热解出气体碳同位素变化

前人研究认为，重同位素和轻同位素的化学反应速率有所差异， ^{13}C 比 ^{12}C 有较低的分子零点能，振动频率相对要低，稳定性大，其稳定次序为 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}>^{13}\text{C}-^{12}\text{C}>^{12}\text{C}-^{12}\text{C}$ 。在相同的条件下，后者断链的速率较之前者要大，这就使得先断链的富含 ^{12}C ，后断链的相对富含 ^{13}C ，从而导致同位素分馏。本实验原油热解结果完全符合这一规律。

液态物：

热解后残留的液态物显然与热解前的原油有明显的差异，温度越高得到的液态物荧光显示极强，以致肉眼看起来呈兰绿色。根据红外光谱分析结果可以看出随着热解温度增高，饱和烃中甲基和次甲基逐渐消失，表现在 1380cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 吸收峰越来越小，以致于根本无吸收峰出现，而 1600cm^{-1} 吸收峰不断增加，说明具有芳烃结构的化合物越来越多。芳构化趋势增加，特别是配合紫外光谱分析结果，更清楚地表明450℃以前这些液态物中仅有单环、双环结构的化合物，而在超过该温度以后则出现低温下罕见的三环、四环化合物。显而易见，芳烃之所以有这种朝多核方向缩聚的趋势，也是与该化合物中碳原子平均自由能的大小有关。随着芳核的增多，其自由能降

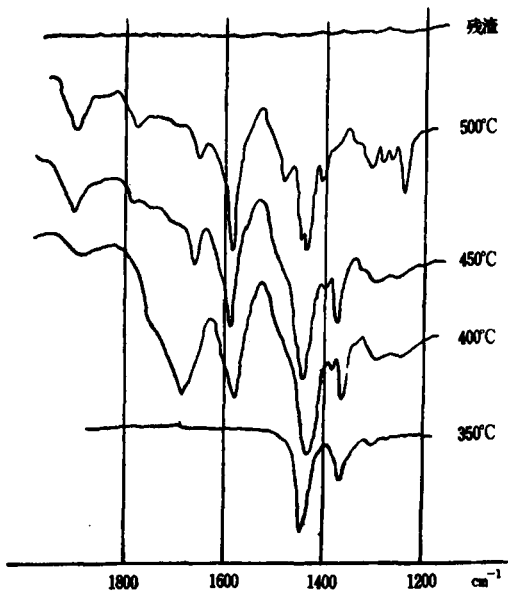


图7 不同温度下液态物红外吸收图谱

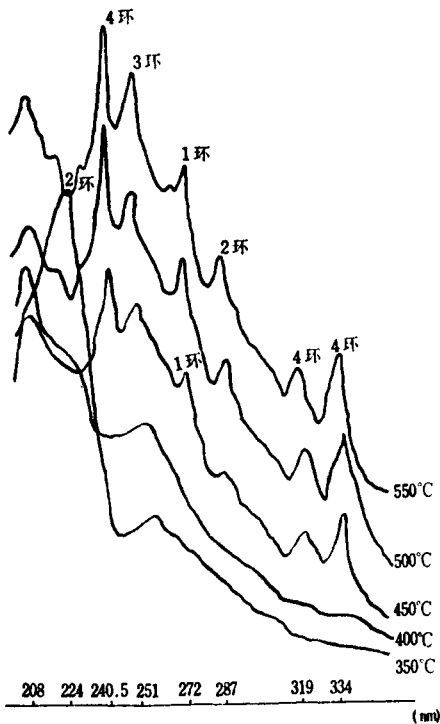
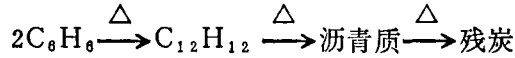


图8 角7井原油在不同温度下热解后可溶物紫外光谱图

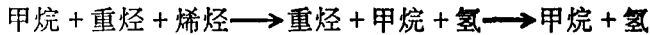
低而趋于更稳定，因此必然会朝着缩聚方向进行。

固态物：

除去气体和液体后，剩下黑色炭质物，这些固体残炭是两极分化的必然产物，是缩聚物缩聚到一定程度焦化成炭的结果。经红外光谱鉴定，无吸收峰，纯属元素碳。450℃时骤然增多，这与气体在该温度条件下大幅度增长是一致的，它的形成是：



总之，原油的高温热解反应是个极为复杂的化学变化。整个反应包括有分子的裂解和缩聚反应，产物内部的分子重排、碳骸的改变、侧链的位移以及异构化等一系列反应。实验充分证实了原油在350~600℃的温度条件下，总的反应趋势，一方面是裂解→烷烃化→甲烷化，与此同时伴有缩聚→芳构化→焦炭化。二者是密切关联的。气体产物的演化趋势是：



结 语

1.原油热解自始至终都受到温度的控制，温度增高促使演化加深的趋势十分明显，原油经热解作用后产生的气体组份，很有规律地按照它们对热的稳定性大小次序而消失。350℃开始裂解，450℃进入产气主要阶段，600℃全部演化为甲烷。温度决定了整个演化历程，在没有考虑压力因素的情况下，400℃以前对于保存石油是有利的，而大于该温度，石油则开始剧烈演化而遭受破坏，从而只能找到天然气。实验曾用温度补偿了油气埋藏的地质年代，而在实际的地质史上油气演化均低于此温度界限。因此对一个含油气盆地来说，重视古地温及地温梯度的研究是十分必要的，可根据古地温环境初步判断油气的演化程度，从而确定找油找气的方向。

2.根据我们所使用的原油试样，1吨原油最终可热变成700米³天然气（其中包括15%的氢），纯甲烷为600米³左右，该参数可作为计算生气量的依据，较之用原油和天然气的发热值换算更为确切。按照生油量的计算公式再乘以该转化系数，便可得到生气量。

参 考 文 献

- [1] B.T布鲁克斯 《石油烃化学》 1965
- [2] C.C纳缪特金 《石油化学》 1960
- [3] 国家地质总局石油地质综合研究大队一分队试验室 《从红外吸收谱线讨论石油演化问题》 1976